



论文

稀土元素在水成型海洋铁锰结壳中的富集特征及机制

姜学钧^{①②*}, 林学辉^{①②}, 姚德^{③④}, 郭卫东^⑤

① 国土资源部海洋油气资源与海洋环境重点实验室, 青岛 266071;

② 青岛海洋地质研究所, 青岛 266071;

③ 山东理工大学资源与环境学院, 淄博 255049;

④ 中国科学院海洋研究所, 青岛 266071;

⑤ 厦门大学海洋系, 厦门 361005

* E-mail: jiangxj_qimg@yahoo.com.cn

收稿日期: 2009-07-22; 接受日期: 2010-06-05

国家自然科学基金(批准号: 40076015)和中国大洋协会项目资助

摘要 借助相分析中的偏提取方法对取自东太平洋莱恩群岛水下海山上的水成型铁锰结壳进行了选择性提取实验. 结果显示, 稀土元素在结壳中的富集归因于其中的矿物或氧化物而受环境影响较小, 主要富集于无定形铁的氧化物/氢氧化物相中而只有少量存在于 $\delta\text{-MnO}_2$ 中, 显示出无定形铁的氧化物/氢氧化物比 $\delta\text{-MnO}_2$ 对稀土元素具有更强的络合能力. 虽然稀土元素在海水中主要是以碳酸盐络合物的形式存在, 但是无定形铁的氧化物/氢氧化物则主要与海水中的自由稀土元素离子络合, 而 $\delta\text{-MnO}_2$ 则直接吸附稀土元素的碳酸盐络合物. 铁锰结壳中的 Ce 正异常是由于结壳生长处底层流中活跃的可溶性氧把可溶性的 Ce^{3+} 氧化成不溶性的 Ce^{4+} 并且主要被无定形铁的氧化物/氢氧化物络合, 而不是由 $\delta\text{-MnO}_2$ 将可溶性的 Ce^{3+} 氧化成不溶性的 Ce^{4+} 而发生沉淀从而导致的 Ce 正异常.

关键词稀土元素
水成型铁锰结壳
选择性提取实验
地球化学
吸附机制

水成型铁锰结壳生长在海底岩石或沉积物的表面并且直接暴露在海水中, 是海水中的 Fe, Mn 等元素沉淀而成, 主要是由 $\delta\text{-MnO}_2$ 和无定形铁的氧化物/轻氧化物构成, 含有丰富的 Fe, Co 以及稀土元素 (REE)^[1~4] 并具低的 Mn/Fe 值(一般小于 2.5)且贫 Cu, Ni 和 Zn^[2]. 稀土元素在海洋沉积物和铁锰氧化物中的富集在很大程度上受控于铁锰氧化物的清除作用^[5~8]. 铁锰氧化物对稀土元素的吸附实验则显示轻稀土元素(LREE)相对于重稀土元素(HREE)更倾向于

吸附到铁锰氧化物上^[9,10]并且铁氧化物和锰氧化物对于稀土元素具有相似的吸附能力^[9~11], 此外, 铁的氧化物/氢氧化物可以导致 Ce 正异常^[12]. 然而上述关于稀土元素在铁锰结壳中的富集机制很多都是通过观察稀土元素和结壳中的铁、锰元素的相关性得出的^[5~8], 而相关性有时并不能真实的反映元素的地球化学行为. 此外, 实验要么是利用自由稀土元素离子^[9], 要么就是把溶液的 pH 值取在一个固定的、较窄的范围内, 并且往往都是酸性介质^[11,12], 这与自然的

海水之间都有着显著的不同, 因此实验结果能否真实反映稀土元素在天然海水中的地球化学行为仍然难以确定. 本文将利用化学上的相分析手段——选择性提取实验来研究稀土元素在水成型铁锰结壳中的富集特征和成因机制以及 Ce 异常的环境指示意义.

1 材料和方法

1.1 材料

在本文中利用的样品为广州海洋地质调查局“海洋四号”科学考察船在 2002 年执行“DY-10”航次时在莱恩群岛附近两座海山上通过拖网取得的四个站位的水成型结壳, 分别为 MP3D16, MP2D20, MP2D02 和 MP3D03(表 1). 用水下摄像可以清晰看到海山上沉积物表面明显的由水流引起的波纹.

1.2 实验方法

1.2.1 样品的化学和矿物学测试

将样品在 110℃ 下烘干, 用玛瑙研钵研磨到约 200 目以下. 取 0.1 g 用 HClO₄, HCl 和 HNO₃ 溶解, 用等离子体发射光谱仪(ICP/ES)(法国 JY-38S)来测定其中部分常量、微量元素. 等离子体光谱仪的仪器短时稳定性: 相对标准偏差(RSD)≤1.0%; 长期稳定性: RSD≤3.0%. 样品的矿物成分用 X-射线衍射仪(日本理学)来测定.

1.2.2 选择性提取实验

水成型结壳主要包括无定形铁的氧化物/氢氧化物、锰氧化物、结晶态铁的氧化物/氢氧化物以及硅酸盐等物相成分. 因此, 在对水成型结壳样品进行选择提取实验时分为以下步骤^[13]:

(1) 水溶性、可交换和碳酸盐类结合的金属的提取(L1). 准确称取 0.1 g 铁锰结壳粉末样品放入 60 mL 带有密封盖的塑料瓶内, 定量加入 1 mol/L 醋酸

(HAc)溶液 40 mL, 盖紧, 置于机械振荡器上振摇 20 min, 放入离心机中离心 10 min, 倾滗出上层清液到一只 100 mL 的烧杯中. 残渣用 10 mL 蒸馏水洗涤, 倾出清液合并到 100 mL 的烧杯中, 残渣留作下一步提取用.

(2) 氧化锰及其结合的金属的提取(L2). 向步骤 1 的残渣中加入 40 mL 0.1 mol/L NH₂OH·HCl(盐酸羟胺)-0.01 mol/L HNO₃(硝酸)(溶解 6.950 g 盐酸羟胺于水中, 加入 10 mL 1 mol/L HNO₃, 加水至 900 mL, 用 1 mol/L HNO₃ 调节 pH=2 后, 用水稀释定容至 1000 mL), 室温下于振荡器上振摇 30 min, 离心 10 min, 倾滗出上层清液至一只 100 mL 烧杯内. 残渣用 10 mL 0.01 mol/L HNO₃ 洗涤, 置振荡器上振摇 3 min, 离心 10 min, 将上层清液合并到 100 mL 烧杯中; 残渣留待下一步提取用.

(3) 非晶质(无定形)铁的氧化物及其富集的金属的提取(L3). 向步骤 2 的残渣中加入 40 mL 0.25 mol/L NH₂OH·HCl-0.25 mol/L HCl, 将塑料瓶放入 50℃ 恒温水浴振荡器中振荡提取 30 min, 然后冷却至室温, 在离心机上离心 10 min, 将上层清液倾滗至一只 100 mL 烧杯中. 用 10 mL 0.1 mol/L 盐酸洗涤残渣, 在振荡器上振摇 3 min, 离心分离 10 min, 清液合并到 100 mL 烧杯中; 残渣留作下一步提取用.

(4) 结晶质铁的氧化物及其结合的金属的提取(L4). 向步骤 3 的残渣中准确地加入 0.2 g 连二亚硫酸钠(Na₂S₂O₄), 然后定量加入 20 mL 柠檬酸钠-盐酸缓冲溶液(850 mL 0.1 mol/L 柠檬酸钠+150 mL 0.1 mol/L 盐酸, pH=4.75), 放入恒温水浴振荡器的 50℃ 热水中振荡提取 30 min, 取出冷却至室温, 离心分离 10 min, 倾滗出上层清液至一只 100 mL 烧杯中. 残渣用 20 mL 0.1 mol/L 盐酸洗涤, 在振荡器上振摇 10 min, 再离心分离 10 min. 将上层清液合并到 100 mL 烧杯中; 残渣留作下一步进一步提取用.

(5) 硅酸盐残渣结合的主属的提取(L5). 将步骤 4 中的残渣转移至特氟隆烧杯中, 加入 2 mL 浓硝

表 1 样品特征

样品号	水深(m)	特征	厚度(cm)
MP3D16	2600~2800	黑灰色, 结构略显疏松, 生长在蚀变玄武岩表面	3.5~4.2
MP2D20	2750~2900	灰黑色, 沥青光泽, 结构致密, 底部粘有灰绿色粘土	1.0
MP2D02	2800~3000	灰黑色, 底部粘有灰白色和黄色粘土	4.2~4.8
MP3D03	2000~2200	灰黑色	5.5

酸、5 mL 1:1 氢氟酸和 1 mL 高氯酸, 置于电热板上低温蒸发; 待烧杯中液体蒸发尽, 再加 2 mL 高氯酸, 继续加热; 待液体蒸发尽, 加入 5 mL 1:1 浓盐酸, 加热至溶液清亮后, 转移到 50 mL 容量瓶中, 稀释定容至 50 mL, 供分析测定用。

由于在分步提取实验中用了有机试剂, 因此提取液要用硝酸进行硝化, 以消除其影响。

(1) 将盛有提取液的烧杯置于电热板上低温加热、蒸发(不沸腾状态下), 待溶液蒸发尽时加入 5 mL 浓硝酸。

(2) 继续加热、蒸干, 加入 5 mL 1:1 浓盐酸; 继续加热, 不蒸干, 待溶液清亮后, 转入 50 mL 容量瓶, 稀释定容至 50 mL, 供分析测定用。

在上述选择性提取实验中, 每个步骤都做了相应的空白来检测实验过程的污染程度以及仪器的本底, 从而控制最后数据的准确性。

提取液中的常量元素 Fe, Mn 用等离子体光谱仪(ICP/ES)(法国 JY-38S)测定; 稀土元素则用等离子体质谱仪(ELAN DRC II)测定, 仪器的短时稳定性: $RSD \leq 3.0\%$; 长期稳定性: $RSD \leq 5.0\%$; 准确度依靠加标回收来控制, 精度依靠内标元素来控制。

2 分析结果

2.1 常量、微量元素以及矿物测试结果

样品富含锰和铁且二者含量相当, 只含有少量

的 Mg, Ca, Na 和 Co 等, Mn/Fe 值范围为 0.98~1.56 (表 2), 显示这四个结壳样品为典型的水成型结壳。样品 MP3D16, MP2D20, MP2D02 和 MP3D03 的稀土元素总量分别达到 2441.75, 1827.17, 1708.47 和 1597.08 $\mu\text{g/g}$ (表 3)。

样品的矿物成分主要由 $\delta\text{-MnO}_2$ 和无定形铁的氧化物/氢氧化物构成, 还含有微量的石英、长石和针铁矿⁺。

2.2 选择性提取实验

由结壳样品中 Fe, Mn 以及稀土元素的总回收率值(Fe, Mn, REE 的总回收率分别为 $(L1_{\text{Mn}}+L2_{\text{Mn}}+L3_{\text{Mn}}+L4_{\text{Mn}}+L5_{\text{Mn}})/T_{\text{Mn}}$ (样品中锰含量)、 $(L1_{\text{Fe}}+L2_{\text{Fe}}+L3_{\text{Fe}}+L4_{\text{Fe}}+L5_{\text{Fe}})/T_{\text{Fe}}$ (样品中铁含量)和 $(L1_{\text{REE}}+L2_{\text{REE}}+L3_{\text{REE}}+L4_{\text{REE}}+L5_{\text{REE}})/T_{\text{REE}}$ (样品中稀土元素含量))(表 4)可知, 分步提取实验是有效的。

稀土元素在第二步和第三步中的回收率之和占 REE 总回收率的 90%以上。4 个样品的 REE 在第二步中的回收率在不同样品中稍有差别, 分别占 REE 总回收率的 17%, 27%, 35%和 25%; 同样, 在第三步中的回收率也不相同, 分别占 REE 总回收率的 78%, 71%, 62%和 74%。而 REE 在第一、四和五步中的回收率之和仅占 REE 总回收率的 10%以下(表 4), 可见 REE 主要是以无定形铁的氧化物/氢氧化物态和锰氧化物态存在。对比样品中锰元素和铁元素的含量, 可以确定稀土元素主要赋存在无定形铁的氧化物/氢氧

表 2 样品中常量元素和部分微量元素的含量

样品号	Mn(%)	Fe(%)	Ca(%)	Zn($\mu\text{g/g}$)	Sr($\mu\text{g/g}$)	Ni(%)	Cu(%)	P(%)	Ba(%)	Ti(%)	Mg(%)	Al(%)	Co(%)	Mn/Fe
MP3D16	26.8195	17.1432	2.6707	715.2	1581	0.5753	0.0774	0.3447	0.1744	1.6524	1.1975	0.4614	1.2890	1.56
MP2D02	19.0981	19.4373	2.2621	533.2	1437	0.2841	0.0754	0.4364	0.1279	0.8978	1.0003	1.4183	0.4702	0.98
MP2D20	23.2415	21.1230	2.4721	632.9	1609	0.3219	0.1025	0.3884	0.1580	1.1573	1.0763	0.7150	0.6067	1.10
MP3D03	26.3858	17.3111	2.5779	715.1	1541	0.589	0.1392	0.3273	0.1542	1.0842	1.2005	0.7436	0.7974	1.52

表 3 样品和北美页岩中稀土元素含量($\mu\text{g/g}$)以及太平洋海水中稀土元素的浓度(pg/g)

样品号	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
MP3D16	308.5	1596	53.03	228.8	47.69	12.02	60.4	8.26	49.04	11.1	29.5	4.29	28.6	4.53
MP2D20	326.6	880	56.34	265	53.21	14.19	67.9	9.69	59.53	13.5	35.9	5.13	34.9	5.26
MP2D02	305	830.8	53.91	252	52.59	13.01	61.4	9.03	52.25	11.7	29.9	4.22	28.5	4.19
MP3D03	273.8	813.9	50.01	220	44.94	11.51	54.3	7.96	47.07	10.5	27.6	3.94	27.6	4.03
北美页岩	32	73	7.9	33	5.7	1.24	5.2	0.85	5.8	1.04	3.4	0.5	3.1	0.48
海水 ^{a)}	4.26	1.46	0.58	2.64	0.49	0.14	0.8	0.13	1.04	0.31	1.08	0.17	1.17	0.22

a) 太平洋海水在 2473 m 深处的稀土元素浓度^[14]

表 4 稀土元素和锰、铁的选择性提取实验结果(μg/g)

提取步骤	Mn	Fe	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
MP3D16-L1	1403.7	27.5	2.74		0.35	2.46			1.48	0.07	0.38	0.07	0.12			
MP3D16-L2	260992.1	7015.3	95.86	170.10	8.32	30.97	4.72	1.53	8.16	0.89	5.37	1.21	3.48	0.49	2.73	0.48
MP3D16-L3	6335.1	124307.3	152.66	997.73	37.47	159.99	32.16	8.45	37.85	5.78	36.44	7.39	21.23	3.45	21.49	3.40
MP3D16-L4	185.7	25564.4	5.68	84.42	0.40	1.63			0.75	0.03	0.02					
MP3D16-L5	17.7	411.6	0.01			0.02			2.01							
总提取量	268934.2	157326.3	256.95	1252.25	46.54	195.08	36.88	9.98	50.24	6.77	42.21	8.67	24.83	3.95	24.21	3.87
样品中含量	268194.6	171431.9	308.5	1596	53.03	228.8	47.69	12.02	60.38	8.263	49.04	11.12	29.53	4.29	28.56	4.528
总回收率(%)	100.28	91.77	83.3	78.5	87.8	85.3	77.3	83.0	83.2	82.0	86.1	77.9	84.1	92.0	84.8	85.6
MP2D20-L1	783.1	243.6	0.03			0.02		0.01								
MP2D20-L2	220913.9	10549.3	145.88	203.70	17.29	67.62	10.98	3.21	16.76	2.31	14.21	3.04	8.38	1.20	6.86	1.14
MP2D20-L3	7839.4	168739.0	210.25	658.12	42.73	192.94	35.59	9.04	48.36	6.39	46.81	9.30	27.05	4.19	25.30	4.10
MP2D20-L4	97.2	10218.8	4.23	2.43	1.99	3.99	1.38	0.60	0.87	0.78	0.30	0.38	0.52	0.08	0.82	0.15
MP2D20-L5	15.9	611.8	6.59		0.92	5.26	0.40		1.30	0.19	1.05	0.21	0.50	0.04	0.18	0.01
总提取量	229649.6	190362.5	366.99	864.25	62.93	269.83	48.35	12.85	67.30	9.67	62.37	12.93	36.45	5.51	33.16	5.39
样品中含量	232414.6	194373.0	326.6	880	56.34	265	53.21	14.19	67.88	9.686	59.53	13.53	35.93	5.131	34.89	5.255
总回收率(%)	98.81	97.94	112.4	98.2	111.7	101.8	90.9	90.6	99.2	99.9	104.8	95.6	101.4	107.4	95.1	102.6
MP2D02-L1	7999.2	533.1	9.48		1.75	9.06	1.22	0.07	2.23	0.30	1.72	0.33	0.83	0.07	0.38	0.04
MP2D02-L2	184553.2	13583.1	141.84	221.08	19.07	73.80	12.51	3.46	18.16	2.50	15.06	3.08	8.38	1.19	6.79	1.08
MP2D02-L3	7485.1	153211.6	176.83	459.30	28.94	128.85	27.92	7.17	30.14	4.70	28.94	5.76	16.39	2.72	16.93	2.77
MP2D02-L4	4615.8	28029.9	4.24		0.96	4.07	0.66	0.10	0.59	0.09	0.62	0.15	0.44	0.08	0.56	0.12
MP2D02-L5	57.5	5997.7	1.33	0.42	0.28	1.04	0.11	0.01	0.15	0.02	0.11	0.02	0.06	0.01	0.04	0.00
总提取量	204710.7	201355.3	333.73	680.79	50.99	216.82	42.42	10.81	51.26	7.61	46.44	9.34	26.09	4.07	24.70	4.02
样品中含量	190981.2	194373.4	305	830.8	53.91	252	52.59	13.01	61.37	9.032	52.25	11.73	29.89	4.222	28.48	4.187
总回收率(%)	107.19	103.59	109.4	81.9	94.6	86.0	80.7	83.1	83.5	84.3	88.9	79.6	87.3	96.3	86.7	95.9
MP3D03-L1	977.8	133.3	3.70		0.55	3.44	0.03		0.75	0.12	0.59	0.11	0.25	0.01		
MP3D03-L2	274157.9	8228.9	113.60	149.94	10.80	40.08	6.03	1.83	9.53	1.19	7.11	1.59	4.48	0.64	3.53	0.60
MP3D03-L3	6344.7	142422.7	126.57	552.41	34.71	148.81	30.76	8.14	35.16	5.78	35.04	7.19	20.29	3.31	20.30	3.27
MP3D03-L4	318.3	11115.8														
MP3D03-L5	23.0	609.4	0.13		0.03	0.11			0.02		0.01		0.02		0.04	
总提取量	281821.7	162510.1	244.01	702.34	46.10	192.44	36.83	9.97	45.45	7.09	42.76	8.89	25.04	3.96	23.88	3.87
样品中含量	263857.6	173110.5	273.8	813.9	50.01	220	44.94	11.51	54.27	7.962	47.07	10.48	27.58	3.937	27.59	4.034
总回收率(%)	106.81	93.88	89.1	86.3	92.2	87.5	81.9	86.6	83.7	89.1	90.8	84.8	90.8	100.6	86.5	96.0

化物中, 此外, 虽然 4 个结壳样品取自不同的区域和水深且样品中的元素含量差别也比较大, 但是这些差别并没有在选择性提取实验中系统地表现出来, 这表明环境条件对稀土元素在水成型结壳中的分布影响较小而只与结壳中的矿物成分或氧化物有密切关系。

3 讨论

3.1 稀土元素在铁的氧化物/氢氧化物和锰氧化物中的富集及成因机制

虽然有观点认为海洋铁锰氧化物可以看成是一个单一的相^[6,12], 但是选择性提取实验中只有少量铁在第二步中被提取出来(平均回收率为 5.45% ($\sigma=0.93$)), 少量锰在第三步中被提取出来(平均回收率 2.59% ($\sigma=0.54$)), 表明水成型结壳中锰和铁具有不同的地球化学行为且存在于不同的物相中。

稀土元素的碳酸盐络合物是现代海水中稀土元素的主要表现形式, 其中 LREE 占到 80% 以上、HREE 占到 90% 以上^[15], 少量的是以自由离子或水合离子存在, 以碳酸盐络合物形式存在的则是以 $\text{REE}(\text{CO}_3)_2^-$ 和 $\text{REE}(\text{CO}_3)^+$ 这两种形式, 其中 $\text{REE}(\text{CO}_3)^+$ 是 LREE 的主要存在形式, $\text{REE}(\text{CO}_3)_2^-$ 是 HREE 的主要存在形式^[16]。

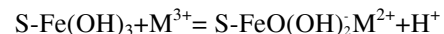
无定形铁的氧化物/氢氧化物和 $\delta\text{-MnO}_2$ 都具有很大的比表面积(其中无定形铁的氧化物/氢氧化物为 200~300 m^2/g , $\delta\text{-MnO}_2$ 为 206 m^2/g)^[17,18], 从而具有很强的表面吸附能力。 $\delta\text{-MnO}_2$ 的零点电荷点 pH 值(ZPC) 为 2.3^[18] 而无定形铁的氧化物/氢氧化物则达到 8.5 左右^[19], 海水的 pH 值范围为 7.9~8.4^[18,20], 这样在 $\delta\text{-MnO}_2$ 表面会有过量的负电荷, 从而使得 $\delta\text{-MnO}_2$ 可以吸附 $\text{REE}(\text{CO}_3)^+$ 和 REE^{3+} 或水合离子; 无定形铁的氧化物/氢氧化物在海水中近于电中性的, 即使表面带电荷也只是有轻微过量的正电荷, 从而在某种程度上可以使无定形铁的氧化物/氢氧化物吸附少量的 $\text{REE}(\text{CO}_3)_2^-$, 因此无定形铁的氧化物/氢氧化物倾向于吸附 HREE, 这与选择性提取实验的结果是一致的(第三步中提取出的稀土元素的 $(\text{Yb/Nd})_{\text{NASC}}$ 平均值达到 1.42 ($\sigma=0.02$)). 另一方面, $\text{LREE}_{\text{L3}}/\text{LREE}_{\text{L2}}$ 比值(一般大于 2)显示出 LREE 仍然主要存在于无定形铁的氧化物/氢氧化物中, 这与 $\delta\text{-MnO}_2$ 的吸附特性和

LREE 在海水中的存在状态是不相符的。可见氧化物的吸附能力不是稀土元素在水成型结壳中富集的唯一控制因素, 络合能力和方式也是影响 REE 在水成型结壳中富集的重要因素, 其中金属离子与氢氧化物表面的羟基通过进行质子交换从而沉淀在氢氧化物表面^[21,22]就是一种非常重要的方式。

为了能清楚说明稀土元素在结壳形成时在其中的分配, 特根据下式:

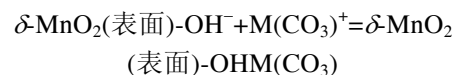
$$K_D^M = [M]_{\text{Fe 或 Mn}}/[M]_{\text{SW}},$$

K_D^M 为 REE 在沉积物和海水之间的分配系数, $[M]_{\text{Fe}}$ 是 REE 在无定形铁的氧化物/氢氧化物中的浓度, $[M]_{\text{Mn}}$ 是 REE 在 $\delta\text{-MnO}_2$ 中的浓度, $[M]_{\text{SW}}$ 为海水中 REE 的浓度)来计算出 REE 在无定形铁的氧化物/氢氧化物和海水之间、 $\delta\text{-MnO}_2$ 和海水之间的分配系数, 并作出 $\log(K_D^M)_{\text{Fe 或 Mn}}$ 型式图(图 1, 图 2)。由于第一组稀土元素中的 Ce 具有强烈的正异常从而会影响到对富集在无定形铁的氧化物/氢氧化物中 $\log(K_D^M)_{\text{Fe}}$ 型式的观察, 因此我们在观察 $\log(K_D^M)_{\text{Fe}}$ 时只观察第二组、第三组和第四组的 REE。第二组、第三组和第四组的 REE 具有明显的稀土元素“四分组效应”(图 1), 而这种“四分组效应”表现出稀土元素离子 4f 电子与无定形铁的氧化物/氢氧化物表面之间产生斥力时 4f 电子的静电(Racah)参数的不同^[23], 这也显示自由稀土元素离子与无定形铁的氧化物/氢氧化物表面之间直接通过羟基和氧桥连接。由此可以推断无定形铁的氧化物/氢氧化物和海水中的稀土元素之间存在下列络合反应:



可见, 无定形铁的氧化物/氢氧化物表面的羟基在与稀土元素结合时发挥了重要的作用, 属于专属吸附, 这也表明无定形铁的氧化物/氢氧化物对 REE^{3+} 具有很强的络合能力。

同无定形铁的氧化物/氢氧化物不同, $\delta\text{-MnO}_2$ 表面有过量的负电荷, 以 $\delta\text{-MnO}_2\text{-OH}^-$ 形式存在; 同时, $\log(K_D^M)_{\text{Mn}}$ 型式的“四分组效应”在 $\delta\text{-MnO}_2$ 相中没有表现(图 2), 这表明 $\delta\text{-MnO}_2$ 相中的 REE 并不是自由 REE^{3+} 与 $\delta\text{-MnO}_2$ 表面直接络合, 而是 REE 的碳酸盐络合物与 $\delta\text{-MnO}_2$ 络合, 其络合机理如下:



在这种情况下, 显然是 $\delta\text{-MnO}_2$ 表面同 REE 的碳酸根的络合物络合而不是同自由 REE^{3+} 络合, 从而使得稀

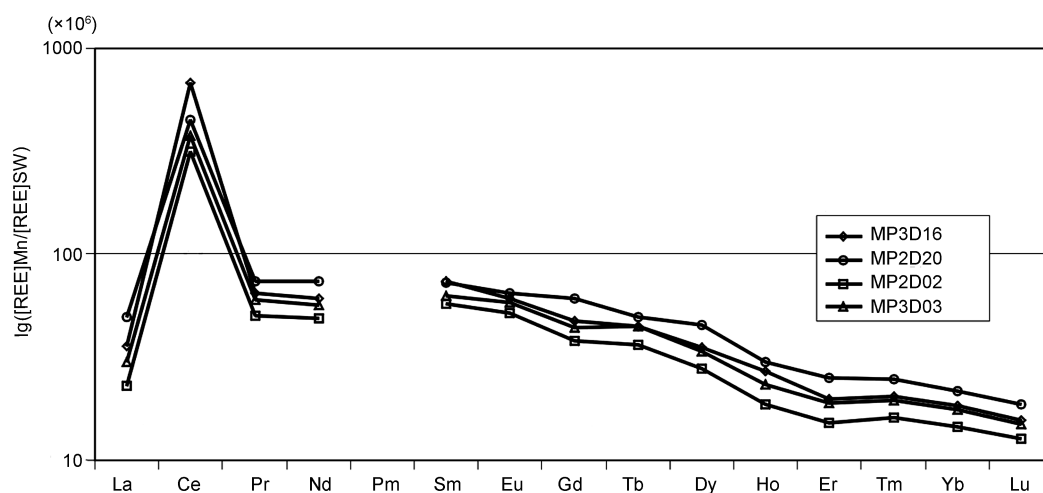
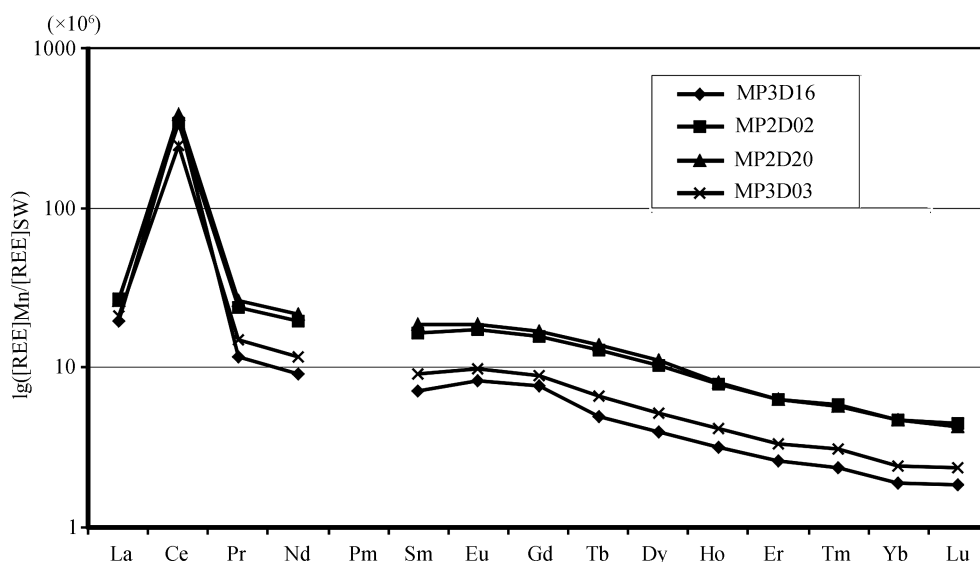


图1 REE 在无定形铁的氧化物/氢氧化物与海水之间的分配系数型式

图2 REE 在 $\delta\text{-MnO}_2$ 与海水之间的分配系数型式

土元素不会产生“四分组效应”。

4个结壳样品除MP2D02中的铁和锰含量相当以外,其他3个样品中的锰含量都要高于铁元素的含量,表明样品中的 $\delta\text{-MnO}_2$ 的含量要高于无定形铁的氧化物/氢氧化物的含量,对比在上述两个相态中所赋存的稀土元素的含量和海水中REE的存在形式,反映出无定形铁的氧化物/氢氧化物络合REE的能力要远强于 $\delta\text{-MnO}_2$,同时也反映出 $\delta\text{-MnO}_2$ 和无定形铁的氧化物/氢氧化物具有明显不同的表面化学特性,导致 $\delta\text{-MnO}_2$ 对稀土元素的络合能力弱于无定形铁的氧化物/氢氧化物。

3.2 水成型结壳中Ce正异常成因

样品MP3D16, MP2D20, MP2D02和MP3D03具有明显的Ce正异常,这4个样品的Ce异常值($\text{Ce}_{\text{AN}} = 2(\text{Ce}_{\text{sample}}/\text{Ce}_{\text{NASC}})/(\text{La}_{\text{sample}}/\text{La}_{\text{NASC}} + \text{Pr}_{\text{sample}}/\text{Pr}_{\text{NASC}})$)^[7]分别为2.67, 1.39, 1.39和1.50。一般认为Ce正异常与Fe-Mn氧化物的氧化吸附作用有关^[12],并且主要归因于 $\delta\text{-MnO}_2$ 可以将可溶性的 Ce^{3+} 氧化成不溶性的 CeO_2 从而发生沉淀^[9]。

尽管可溶性的 Ce^{3+} 可以被 $\delta\text{-MnO}_2$ 氧化成不溶性的 Ce^{4+} 发生沉淀^[6,9,11,24],但是水成型结壳中的 $\delta\text{-MnO}_2$ 是表面同REE的碳酸根的络合物络合而不是

同自由 REE^{3+} 络合, $\delta\text{-MnO}_2$ 表面并不能与 REE^{3+} 离子直接接触, 使得 $\delta\text{-MnO}_2$ 不能把可溶性的 Ce^{3+} 氧化成 Ce^{4+} , 这样与其他稀土元素相比就不会有过量的 Ce 沉淀在 $\delta\text{-MnO}_2$ 相中, 这与 $\delta\text{-MnO}_2$ 中 Ce 的异常值是相符合的(样品 MP3D16, MP2D20, MP2D02, MP3D03 的 REE 在 $\delta\text{-MnO}_2$ 相中的 Ce 异常值分别为 1.38, 0.83, 0.88, 0.84), 同时这也与上节中关于 $\delta\text{-MnO}_2$ 的络合方式的推断可以互相印证。

另一方面, 水成型结壳是在强而稳定的底层流情况下生成, 而底层流水更新快且富含氧^[25,26], 在这种环境下, Ce^{3+} 可以被氧化成 Ce^{4+} 并且被无定形铁的氧化物/氢氧化物所络合, 因为无定形铁的氧化物/氢氧化物具有比 $\delta\text{-MnO}_2$ 对 REE 更强的络合能力, 这与无定形铁的氧化物/氢氧化物中 REE 的 Ce 异常值是符合的(样品 MP3D16, MP2D20, MP2D02, MP3D03 的 REE 在无定形铁的氧化物/氢氧化物相的 Ce 异常值分别为 2.87, 1.51, 1.37, 1.81)。可见, 尽管水成型海洋铁锰结壳中的稀土元素整体具有明显的正异常并且其中的 $\delta\text{-MnO}_2$ 具有较强的氧化作用, 但是结壳中的 Ce 正异常并不是由于 $\delta\text{-MnO}_2$ 的氧化作用所引起的, 而是由其所在的生长环境所导致, 因此, Ce 异常在某些情况下对氧化还原环境具有良好的指示作用。

3.3 轻重稀土元素分异的成因

(Yb/Nd)_{NASC} 值和 (Lu/Nd)_{NASC} 值可以在某种程度上反映 HREE 和 LREE 的分异程度^[27]。样品的平均 (Yb/Nd)_{NASC} 值和 (Lu/Nd)_{NASC} 值分别达到 1.32

($\sigma=0.08$) 和 1.32($\sigma=0.08$), 这显示水成型结壳更倾向于吸附 HREE, 这与上文的分析是一致的。

对比 $\delta\text{-MnO}_2$ 相(样品 MP3D16, MP2D20, MP2D02, MP3D03 的 (Yb/Nd)_{NASC} 值分别为 0.94, 1.08, 0.98, 0.94) 和无定形铁的氧化物/氢氧化物相(样品 MP3D16, MP2D20, MP2D02, MP3D03 的 (Yb/Nd)_{NASC} 值分别为 1.43, 1.40, 1.40, 1.45) 的 (Yb/Nd)_{NASC} 值可以得知, 无定形铁的氧化物/氢氧化物比 $\delta\text{-MnO}_2$ 倾向于吸附 HREE, 这是由无定形铁的氧化物/氢氧化物本身的吸附特性和 REE 在海水中的存在状态所决定的。

4 结论

铁锰结壳生长的环境条件对稀土元素在结壳中的分布影响较小而只与结壳中的矿物成分或氧化物有密切关系。稀土元素在水成型结壳中主要富集在无定形铁的氧化物/氢氧化物相中, 而只有少量的存在于 $\delta\text{-MnO}_2$ 相中。铁锰结壳中无定形铁的氧化物/氢氧化物对于稀土元素的络合能力要明显强于 $\delta\text{-MnO}_2$ 对稀土元素的络合能力。无定形铁的氧化物/氢氧化物主要是络合 REE 的自由稀土元素离子, 而 $\delta\text{-MnO}_2$ 则是络合海水中稀土元素的碳酸根的络合物。水成型结壳中 Ce 正异常不是由于 $\delta\text{-MnO}_2$ 的氧化作用使可溶性的 Ce^{3+} 氧化成不溶性的 Ce^{4+} 发生沉淀所致, 而是形成水成型结壳的氧化环境所导致。水成型结壳中 HREE 和 LREE 的分异主要是由于结壳中无定形铁的氧化物/氢氧化物对 HREE 的倾向性的吸附作用。

致谢 感谢“海洋四号”科学考察船上的船员和科学家们在取样过程中的无私帮助和合作。审稿专家提出宝贵意见, 在此特致谢忱。

参考文献

- 1 Alvarez R, De Carlo E H, Cowen J, et al. Micromorphological characteristics of a marine ferromanganese crust. *Mar Geol*, 1990, 94: 239–249
- 2 Jeong K S, Kang J K, Chough S K. Sedimentary process and manganese nodules formation in the Korea Deep Ocean Study (KODOS) area, western part of Clarion-Clipperton fracture zones, northeast equatorial Pacific. *Mar Geol*, 1994, 122: 125–150
- 3 Matin-Barajas A, Lallier-Verges E, Leclaire L. Characteristics of manganese nodules from the Central Indian Basin: Relationship with the sedimentary environment. *Mar Geol*, 1991, 101: 249–265
- 4 Kasten S, Glasby G P, Schulz H D, et al. Rare earth elements in manganese nodules from the South Atlantic Ocean as indicators of oceanic bottom water flow. *Mar Geol*, 1998, 146: 33–52
- 5 Elderfield H. The oceanic chemistry of the rare earth elements. *Philos Trans R Soc London Ser A*, 1988, 325: 105–126
- 6 De Carlo E H, McMurtry G M. Rare-earth element geochemistry of ferromanganese crusts from the Hawaiian Archipelago, central Pacific. *Chem Geol*, 1992, 95: 235–250

- 7 De Carlo E H. Paleooceanographic implications of rare earth element variability within a Fe-Mn crust from the central Pacific Ocean. *Mar Geol*, 1991, 98: 449–467
- 8 Usui A, Bau M, Yamazaki T. Manganese microchimneys buried in the Central Pacific pelagic sediments: Evidence of intraplate water circulation? *Mar Geol*, 1997, 141: 269–285
- 9 Koeppenastrop D, De Carlo E H. Sorption of rare earth elements from seawater onto synthetic mineral particles: An experimental approach. *Chem Geol*, 1992, 95: 251–263
- 10 Byrne R H, Kim K H. Rare earth element scavenging in seawater. *Geochim Cosmochim Acta*, 1990, 54: 2645–2656
- 11 Ohta A, Kawabe I. REE (III) adsorption onto Mn dioxide (δ -MnO₂) and Fe oxyhydroxide: Ce(III) oxidation by δ -MnO₂. *Geochim Cosmochim Acta*, 2000, 65: 695–703
- 12 Bau M, Koschinsky A, Dulski P, et al. Comparison of the partitioning behaviours of yttrium, rare earth elements, and titanium between hydrogenetic marine ferromanganese crusts and seawater. *Geochim Cosmochim Acta*, 1996, 60: 1709–1725
- 13 周丽沂, 卢荫麻, 张锦贤, 等. 应用于勘查地球化学某些痕量超痕量元素快速灵敏分析方法和技术的研究. 地质矿产部地球物理地球化学勘查研究所研究报告, 1990. 16–18
- 14 Zhang J, Nazoki Y. Rare earth elements and yttrium in seawater: ICP-MS determinations in the East Caroline, Coral Sea, and South Fiji basins of the western South Pacific Ocean. *Geochim Cosmochim Acta*, 1996, 60: 4631–4644
- 15 Erel Y, Stolper E M. Modeling of rare-earth element partitioning between particles and solution in aquatic environments. *Geochim Cosmochim Acta*, 1992, 57: 513–518
- 16 Luo Y R, Byrne R H. Carbonate complexation of yttrium and the rare earth elements in natural waters. *Geochim Cosmochim Acta*, 2003, 68: 691–699
- 17 Dzombak D A, Morel M M. Surface Complexation Modeling. New York: John Wiley & Sons, 1990
- 18 Yao W, Millero F J. Adsorption of phosphate on manganese dioxide in seawater. *Environ Sci Technol*, 1996, 30: 536–541
- 19 Sverjensky D A, Sahai N. Theoretical prediction of single-site surface-protonation equilibrium constants for oxides and silicates in water. *Geochim Cosmochim Acta*, 1996, 60: 3773–3797
- 20 Koschinsky A, Hein J R. Uptake of elements from seawater by ferromanganese crust: Solid-phase associations and seawater speciation. *Mar Geol*, 2003, 198: 331–351
- 21 Schindler P W, Stumm W. The surface chemistry of oxides, hydroxides, and oxides minerals. In: Stumm W, ed. *Aquatic Surface Chemistry. Chemical Processes at the Particle-Water Interface*. Environmental Science and Technology. New York: John Wiley and Sons, 1987. 83–110
- 22 Tang J W, Johannesson K H. Adsorption of rare earth elements onto Carrizo sand: Experimental investigations and modeling with surface complexation. *Geochim Cosmochim Acta*, 2005, 69: 5247–5261
- 23 Davranche M, Pourret O, Gruau G, et al. Adsorption of REE (III)-humate complexes onto MnO₂: Experimental evidence for cerium anomaly and lanthanide tetrad effect suppression. *Geochim Cosmochim Acta*, 2005, 69: 4825–4835
- 24 De Carlo E H, Wen X Y, Irving M. The influence of redox reactions on the uptake of dissolved Ce by suspended Fe and Mn oxide particles. *Aquat Geochem*, 1998, 3: 357–389
- 25 Skorniyakova N S, Murdmaa I O. Local variations in distribution and composition of ferromanganese nodules in the Clarion-Clipperton Nodule Province. *Mar Geol*, 1992, 103: 381–405
- 26 Mangini A, Segl M, Glasby G P, et al. Element accumulation rates in and growth histories of manganese nodules from the Southwestern Pacific Basin. *Mar Geol*, 1990, 94: 97–107
- 27 Varentsov I M, Drits V A, Gorshkov A I. Rare earth elements indicators of Mn-Fe oxyhydroxide crust formation on Krylov Seamount, Eastern Atlantic. *Mar Geol*, 1991, 96: 71–84